

**GAS BARRIER LAMINATED FILM****Publication number:** JP2002326303**Publication date:** 2002-11-12**Inventor:** YAMAMOTO TETSUYA**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:**

**- international:** B32B9/00; C08J7/04; C09D5/00; C09D183/02;  
C09D183/04; C09D201/02; B32B9/00; C08J7/00;  
C09D5/00; C09D183/02; C09D183/04; C09D201/02;  
(IPC1-7): B32B9/00; C08J7/04; C09D5/00; C09D183/02;  
C09D183/04; C09D201/02; C08L101/00

**- european:****Application number:** JP20010132703 20010427**Priority number(s):** JP20010132703 20010427**Report a data error here****Abstract of JP2002326303**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a novel gas barrier film having good gas barrier properties, excellent in bending resistance and repeated flexion fatigue at a low temperature regardless of the kind of a base material, also excellent in the adhesion with the base material, transparency and printability and capable of always stably developing these characteristics. **SOLUTION:** The gas barrier laminated film is constituted by coating the surface of a plastic film with a composition, which is obtained from an organic polymeric compound (A) having a polar functional group in its molecule and an organosilicon compound (B) represent by the formula:  $R_{<1>}_m Si(OR_{<2>})_n$  (wherein, groups  $R_{<1>}$  may be same or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group or an alkyl group having a functional group, groups  $R_{<2>}$  may be same or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group or an acyl group, (n) is an integer of 1 or more and (m) is a number satisfying the following expression  $m+n=4$ ) and/or a hydrolyzed condensate thereof, to form a coating layer and further laminating a layer obtained from an aqueous emulsion on the coating layer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326303

(P2002-326303A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C E R	C 0 8 J 7/04	C E R P 4 F 1 0 0
	C E Z		C E Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D
183/02		183/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-132703 (P2001-132703)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 山本 哲也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気体バリア性積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 良好な気体バリア性を有し、基材の種類によらず耐屈曲性、ゲルボフレックス性に優れ、基材との密着性、透明性、印刷性に優れ、これらの特性を常に安定して発現させることのできる新規な気体バリア性フィルムを提供する。

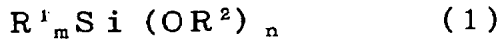
【解決手段】 プラスチックフィルム表面上に、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物 (A) と、一般式  $R^1 \cdot Si (OR^2)_3$  (ただし、式中、 $R^1$  は同一または異なってもよく、水素原子、アルキル基または官能基を有するアルキル基を表し、 $R^2$  は同一または異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 $n$  は1以上の整数であり、 $m+n=4$ である。) で示される有機ケイ素化合物 (B) および/またはその加水分解縮合物とから得られる組成物をコーティングしてなる層を有し、該コーティング層上に、さらに水系エマルションから得られる層を積層させてなることを特徴とする気体バリア性フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルム表面上に、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物（A）と、

下記一般式（1）

【化1】



（ただし、式中、 $R^1$ は同一または異なっているもよく、水素原子、アルキル基または官能基を有するアルキル基を表し、 $R^2$ は同一または異なっているもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 $n$ は1以上の整数であり、 $m+n=4$ である。）で示される有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物と、から得られる組成物をコーティングしてなる層を有し、該コーティング層上に、さらに水系エマルジョンから得られる層を積層させてなることを特徴とする気体バリア性フィルム。

【請求項2】 前記組成物が、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物（A）と、前記一般式（1）で示される有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物と、さらに有機高分子化合物（A）の官能基と反応し得る官能基と $SiOR^2$ 基（ $R^2$ は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。）を有する有機化合物（C）と、から得られる組成物であることを特徴とする請求項1に記載の気体バリア性フィルム。

【請求項3】 前記エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョンであることを特徴とする請求項1または2に記載の気体バリア性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な気体バリア性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸素、窒素、炭酸ガス、水蒸気等の気体の透過度が極めて小さい気体バリア性フィルムは、包装用材料等の分野において需要が増大している。例えば、飲料品や食品用包装容器などの包装用材料等においては、気体バリア性をプラスチックフィルムに付与するためには、①エチレンービニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン系共重合体、芳香族系ナイロン等の気体バリア性素材でフィルムを形成する、②これらの気体バリア性素材を他のフィルム材料にラミネートまたはコーティングする、③アルミ箔をフィルム状材料にラミネートする、④金属酸化物をフィルム状材料に蒸着する等の方法がとられている。

【0003】しかしながら、これらの気体バリア性フィ

ルムのうち、エチレンービニルアルコール共重合体や芳香族系ナイロン製の気体バリア性フィルムでは、耐湿性に劣り、雰囲気湿度が大きくなるに従って気体バリア性が大幅に低下するという問題があり、塩化ビニリデン系共重合体製の気体バリア性フィルムでは、塩素原子を含んでいるため、公害の原因となる恐れがある。また、上記アルミ箔ラミネートフィルムでは、包装された内容物を外から見る事ができず、金属酸化物蒸着フィルムは可とう性に劣るため蒸着層にクラックが生じ易く、気体バリア性の低下を引き起こすという問題があった。

【0004】そこで、本発明者は、こうした従来の課題を解決してなる気体バリア性フィルムとして、プラスチックフィルム上にポリシロキサン系重合体を有する被膜層を形成した気体バリア性フィルムを既に提案している（特開平8-295848号公報など）。かかる気体バリア性フィルムでは、高い気体バリア性を保持し、かつ透明性に優れ、非処理物の物性を損なわないような可とう性を有するため、食料・飲料品の容器や包装材（食品包装用フィルムやラップフィルムなど）などの用途に適用できるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】さらに、こうした気体バリア性フィルムが容器や包装材等に使用されてなる食料・飲料品に対しては、商品購入時の消費者の厳しいチェックがあり、例えば、基材のプラスチックフィルムとの密着不良や可とう性に問題があり剥がれがあったり、透明性に問題があったり、印刷不良があるものに対しては、食料・飲料品自体の品質如何にかかわらず購入されずに売れ残ったり、返品されることもあり、食料・飲料品の容器や包装材等に使用される気体バリア性フィルムに対する要求基準は極めてシビアなものといえ、気体バリア性のほかに、基材フィルムとの密着性、透明性、印刷性などに高い要求性能が求められてきており、こうした諸特性を兼ね備えた気体バリア性フィルムの開発が急務になっている。

【0006】加えて、こうした気体バリア性フィルムが容器や包装材等に使用されてなる食料・飲料品に対しては、メーカー・農業者・輸入業者から最終消費者までにたどる間に、卸段階（営業倉庫、問屋・卸売施設、青果市場、コンテナ・デポなど流通・物流段階を含む）、小売段階を通じて取り扱われる回数も多く、小売段階で消費者が何度も手に取り品定めすることもあり、容器や包装材等に使用される気体バリア性フィルムには、高い耐屈曲性、ゲルボフレックス性が要求されている。すなわち、消費者が気体バリア性フィルムが容器や包装材等に使用されてなる食料・飲料品を購入するまでに気体バリア性フィルムの容器や包装材が、皺になったり折れ曲げがったままで梱包されたり保冷温度下（-5℃程度）で陳列されていることもあり、また取り扱いのときや品定めするときにも押さえつけられたり、折り曲げられた

り、くしゃくしゃになったりすることもあり、こうした低温環境下で繰り返さないし常時折り曲げ状態にされされることのある食品等の容器や包装材等に使用される気体バリア性フィルムの耐屈曲性、ゲルボフレックス性が十分でない場合には、ピンホールやひび割れ（クラック）などが発生するおそれがあり、所望の気体バリア性が食品などの品質保証期限（賞味期限）まで確保できず、食品などの内容物が酸化されたり変色され、保証期限内に食品などの品質が低下する原因ともなるため、極めて重要な要求性能の1つとなっている。とりわけ、基材のプラスチックフィルムとガスバリア用コーティング層との異種樹脂材料間の折れ曲げられたりしたときの弾性率（伸び率）の不均等性が大きいような場合には、たとえガスバリア用コーティング層に所望の可とう性が付与されていてもなお、気体バリア性フィルムの耐屈曲性、ゲルボフレックス性が十分に得られないことがあるため、所望の気体バリア性被覆層との相性のよい（伸び率が比較的等しい）基材のプラスチックフィルムを選択して使用する必要があるなど、その使用が制限されるものであった。そこで、気体バリア性フィルムとして基材フィルムを選択する必要がなく、多用途性に富み、気体バリア性その他の要求性能をも満足させることができるものの開発が強く求められているのが現状である。

【0007】したがって、本発明の目的は、上記の従来技術に鑑み、良好な気体バリア性を有し、基材の種類によらず耐屈曲性、ゲルボフレックス性に優れ、基材との密着性、透明性、印刷性に優れ、これらの特性を常に安定して発現させることのできる新規な気体バリア性フィルムを提供するものである。

【0008】さらに、本発明は、上記目的に加え、より多様な要求基準に対応できるように、上記諸特性に加え、充分な強度・硬度を付与し、優れた耐湿性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐熱性、耐溶剤性、耐水性などの特性を常に安定して発現させることのできる気体バリア性フィルムを提供するものである。

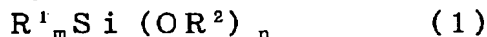
【0009】

【課題を解決するための手段】これらの諸目的は、下記（1）～（3）により達成される。

【0010】（1） プラスチックフィルム表面上に、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物（A）と、下記一般式（1）

【0011】

【化2】



【0012】（ただし、式中、 $R^1$ は同一または異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基または官能基を有するアルキル基を表し、 $R^2$ は同一または異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 $n$ は1以上の整数であり、 $m+n=4$ である。）で示さ

れる有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物と、から得られる組成物をコーティングしてなる層を有し、該コーティング層上に、さらに水系エマルジョンから得られる層を積層させてなることを特徴とする気体バリア性フィルム。

【0013】（2） 前記組成物が、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物（A）と、前記一般式

（1）で示される有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物と、さらに有機高分子化合物

（A）の官能基と反応し得る官能基と  $SiOR^2$  基（ $R^2$ は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。）を有する有機化合物（C）と、から得られる組成物であることを特徴とする上記（1）に記載の気体バリア性フィルム。

【0014】（3） 前記エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョンであることを特徴とする上記（1）または（2）に記載の気体バリア性フィルム。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の気体バリア性フィルム

は、プラスチックフィルム表面上に、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物（A）と、一般式（1）： $R^1_m Si(OR^2)_n$ 。（ただし、式中、 $R^1$ は同一または異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基または官能基を有するアルキル基を表し、 $R^2$ は同一または異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 $n$ は1以上の整数であり、 $m+n=4$ である。）

で示される有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物とから得られる組成物をコーティングしてなる層（以下、単にガスバリア用コーティング層ともいう）を有し、該コーティング層上に、さらに水系エマルジョンから得られる層（以下、単に水系エマルジョン層またはゲルボフレックス性付与層ともいう）を積層させてなることを特徴とするものである。好ましくは、前記組成物が、上記有機高分子化合物（A）と、上記有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物と、さらに有機高分子化合物（A）の官能基と反応し得る官能基と  $SiOR^2$  基（ $R^2$ は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。）を有する有機化合物（C）とから得られる組成物であることを特徴とするものである。さらに、好ましくは、前記水系エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョンであることを特徴とするものである。

【0016】これにより、高い気体バリア性、基材のプラスチックフィルムとの密着性、透明性、可とう性、印刷性、さらには充分な強度・硬度を付与し、優れた耐湿性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐熱性、耐溶剤性、耐水性などを有するコーティング層に対して上記水系エマルジョン層を積層することにより、該コーティング層の特性を保持した上で、さらに基材のプラスチックフィルムとコーティング層との弾性率（伸び率）が異なるよう

な場合であっても、気体バリア性フィルムとして優れたゲルボフレックス性、耐屈曲性を発現し得るものである。そのため、基材のプラスチックフィルムを選択しなくともよい。さらに水系エマルション層の成膜時に用いる原料が水系であることにより、第1層（ガスバリア用コーティング層）を塗って乾かして直ぐに第2層（水系エマルション層）を塗ることができるなど取り扱い容易性に優れたものである。

【0017】以下、本発明につき、構成要件に即して説明する。

【0018】まず、本発明に用いることのできるプラスチックフィルム（以下、単に基材ともいう）としては、上述したようにコーティング層により特定のものに限定されことなく、気体バリア性が要求される各種用途、例えば、食品や飲料品の容器や包装材（例えば、食品包装用フィルム、ペットボトルやレトルト食品の容器など）、医療機器・器具や医薬品包装材（例えば、血液保存バックや医薬品包装カプセルなど）、自動車用品や部品（例えば、交換用エンジンオイル容器やガソリンタンクなどの）の要求特性、最適な基材を適宜選択すべきものであり、平滑性、耐擦傷性、耐熱性、可とう性、透明性、耐湿性、耐薬品性（耐溶剤性）、耐汚染性などの気体バリア性フィルムの基材に求められる特性を有するものであれば特に制限されるものではない。

【0019】プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂、ポリアミド類、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネートなどのポリアリレート、セロファン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、アイオノマー樹脂、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂や、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、アルキド樹脂、珪素樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。なお、好適なプラスチックフィルムは、用途ごとに異なるものであるが、例えば、食料・飲料品の容器や包装材（食品包装用フィルムやラップフィルムなど）に利用する場合には、機械的強度、透明性、耐熱性、成形容易性、着色、低燃焼カロリー化などの観点から、ポリカーボネート（PC）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）、気体バリア性樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、セロハンが好ましく、特に加工のし易さから、ポリプロピレン、ポリアミド、PETなどの熱可塑性樹脂がより

好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】また、上記プラスチックフィルム自身も単一材料では得られない要求特性を得るために性質の異なる材料により多層構造にしてもよい。さらに、上記プラスチックフィルムには、必要に応じて、アルミ箔をフィルム状材料にラミネートすることや、金属酸化物をフィルム状材料に蒸着することの適用を排除するものではない。また、上記プラスチックフィルムには、透明性を有するものの利用が最も一般的であるが、これらに制限されるべきものではなく、半透明ないし不透明なプラスチックフィルムの適用を排除するものではない。

【0021】上記プラスチックフィルムの形状としては、特に制限されるものではなく、使用用途に応じて適宜選択されるべきものである。具体的に例示すれば、フィルム状、シート状、ボトル状などが挙げられる。すなわち、本発明のプラスチックフィルムでは、その名称に拘泥されことなく、後述する厚さを有するものであれば、如何なる形状を有するものであってもよい。

【0022】上記プラスチックフィルムの厚さは、使用用途により異なるため一義的に規定することは困難であり、用途に応じて適宜選択されるべきものである。例えば、食料・飲料品の容器や包装材（食品包装用フィルムやラップフィルムなど）に利用する場合には、通常7～100 $\mu$ m、好ましくは10～30 $\mu$ mの範囲である。プラスチックフィルムの厚さが、7 $\mu$ m未満の場合には、ピンホールが発生する可能性があるほか、機械的強度不足となる場合がある。一方、100 $\mu$ mを越える場合には、被覆成形体の生産性に劣ることがあるほか、容器や包装材に求められる薄膜化の要求を満足するのが困難となる場合がある。

【0023】また、プラスチックフィルムでは、該表面上に所望のコーティング組成物（例えば、本発明の上記組成物など）をコーティングする前に、プラスチックフィルム表面を予めブラズマ処理またはコロナ放電処理したり、あるいは、プラスチックフィルム表面を酸素を含む雰囲気中で200～400nm付近の波長の紫外線を照射することが好ましい。

【0024】また、上記プラスチックフィルムの汚れの付着状態によっては、該表面上へのコーティング組成物（例えば、本発明の上記組成物）をはじくなどして均一に塗布できない場合、プラスチックフィルム表面の洗浄や表面改質を行うことで改善できる。洗浄や表面改質の方法としては、アルコール、アセトン、ヘキサンなどの有機溶媒による脱脂洗浄、アルカリや酸による洗浄、研磨剤により表面を研磨する方法、超音波洗浄などの洗浄法や、紫外線照射処理、紫外線オゾン処理、ブラズマ処理、コロナ放電処理、熱処理などの表面改質法が挙げられる。

【0025】次に、上記プラスチックフィルム表面上に

は、分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物 (A) と、一般式 (1) :  $R^1 \cdot Si(OR^2)_3$ 。(ただし、式中、 $R^1$  は同一または異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基または官能基を有するアルキル基を表し、 $R^2$  は同一または異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基またはアシル基を表し、 $n$  は 1 以上の整数であり、 $m+n=4$  である。) で示される有機ケイ素化合物 (B) および/またはその加水分解縮合物と、必要に応じて、さらに有機高分子化合物 (A) の官能基と反応し得る官能基と  $Si(OR^2)_3$  ( $R^2$  は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。) を有する有機化合物 (C) と、から得られる組成物 (以下、単にガスバリア用組成物ともいう) をコーティングしてなる層を有するものである。

【0026】ここで、上記ガスバリア用組成物は、上記有機高分子化合物 (A) と、上記有機ケイ素化合物 (B) および/またはその加水分解縮合物と、を主要な使用原料として含むものであればよいが、気体バリア性、耐屈曲性、基材等との密着性および透明性の向上の観点から、さらに上記有機化合物 (C) を含むものが好ましい。さらに、上記ガスバリア用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤などの無機・有機系各種添加剤を使用原料として含んでいてもよい。また、これらを溶解する適当な溶剤を使用する場合において、特に限定しない場合には、これらの溶剤をも含むものとする。

【0027】なお、ガスバリア用組成物をその使用原料にて規定したのは、後述するガスバリア用コーティング層の製造方法や製造過程に応じて、これら原料、該原料の反応物や加水分解縮合物などが混在している (例えば、反応前の使用原料やその加水分解縮合物を含むもの、使用原料を反応させて反応物を含むもの、使用原料や反応物の加水分解縮合を行って加水分解縮合物を含むもの、反応物と使用原料との共加水分解縮合を行って加水分解縮合物を含むものなど製造過程等により様々な成分構成が変化する) ため、一義的に規定することができないためである。すなわち、当該ガスバリア用組成物の成分組成は、製造工程に即して経時的に変化することはいうまでもなく、以下、単にガスバリア用組成物としている場合には、その説明内容から当該ガスバリア用組成物の意図する意味内容を解釈すべきものであり、決して歪曲して解釈されるべきものではない。

【0028】このうち、上記ガスバリア用組成物の主要な使用原料の 1 つである分子内に極性官能基を有する有機高分子化合物 (A) は、上記有機ケイ素化合物 (B) あるいは該有機ケイ素化合物 (B) と有機化合物 (C) とから得られる組成物をコーティングしてなるガスバリア用コーティング層では、硬いがもろい (耐衝撃性、耐屈曲性が良好とはいえない) という欠点を有しているが、有機高分子化合物 (A) をガスバリア用組成物に加

えることによって、ガスバリア用コーティング層にプラスチックフィルムやゲルポフレックス性付与層との密着性 (以下、単に基材等との密着性ともいう)、柔軟性、可撓性を付与することができる。また、有機高分子化合物 (A) は、加水分解縮合反応には関与しないが、有機高分子化合物 (A) の分子内に有する官能基によって、有機化合物 (C) と反応することによりガスバリア用コーティング層を構成する高分子鎖の中に組み込まれて、ガスバリア用コーティング層を構成する高分子鎖の中のいわばソフトセグメント部分を形成する。このため、硬度や強度、緻密さを低下させることなく、ガスバリア用コーティング層の耐衝撃性、耐屈曲性、気体バリア性、透明性を向上させることができる。アルコキシシリル基以外の極性官能基を有する有機高分子化合物である。有機高分子化合物 (A) は、分子内にアルコキシシリル基を持たないので、上記有機ケイ素化合物 (B) や有機化合物 (C) の加水分解縮合反応には関与しない。

【0029】ここで、有機高分子化合物 (A) の分子内に有する極性官能基としては、特に制限されるべきものではなく、例えば、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基などが挙げられる。好ましくは製膜容易性の観点から、アミノ基である。これらの極性官能基は、分子内に 1 種または異なる 2 種以上を有するものであってもよい。

【0030】上記有機高分子化合物 (A) の具体例としては、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコールコポリマー、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体等の水酸基を含有する有機高分子化合物: 株式会社日本触媒製の「エポミンシリーズ」 (エポミン SP-003、エポミン SP-006、エポミン SP-012、エポミン SP-018、エポミン SP-103、エポミン SP-110、エポミン SP-200、エポミン SP-300、エポミン SP-1000、エポミン SP-1020、いずれも商品名である。) 等のポリエチレンイミン類等のポリアルキレンイミン類、日東紡績株式会社製の「PAA-L」、「PAA-H」等のポリアルリアルアミン類、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート等のアミノ基含有 (メタ) アクリレートのホモポリマーや、これらのアミノ基含有 (メタ) アクリレートと他の (メタ) アクリレート類や (メタ) アクリル酸とのコポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン類等のアミノ基を含有する有機高分子化合物: ポリアクリルアミド等のアミド基を含有する有機高分子化合物: ポリ (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸共重合体等のカルボキシル基を含有する有機高分子化合物等が例として挙げられる。これらは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用して用いてもよい。透明性、可とう性、基材等との密着

性、成膜性の観点からは、ポリアルキレンイミン類が好ましく、特にポリエチレンイミンである。

【0031】上記有機高分子化合物(A)の数平均分子量は、250~20万、好ましくは250~10万、より好ましくは300~1万の範囲である。数平均分子量が250より小さいと形成されるガスバリア用コーティング層の可とう性、成膜性が十分でない場合がある。一方、数平均分子量が20万より大きいと、形成されるガスバリア用コーティング層の透明性、可とう性が十分でない場合がある。ただし、本発明に使用することのできる有機高分子化合物(A)の中には、上記に規定する数平均分子量では計測できない複雑な構造を持つものも含まれるものであり、ここに規定する数平均分子量によって、本発明からこれらのものを排除するものではない。

【0032】上記ガスバリア用組成物の主要な使用原料の1つである上記有機ケイ素化合物(B)は、上記一般式(1):  $R^1Si(OR^2)_2$  で示されるものである。該有機ケイ素化合物(B)は、ガスバリア用コーティング層に耐熱性、耐薬品性(耐溶剤性)、耐汚染性、耐久性、耐水性、可とう性、透明性、耐湿性、基材等との密着性、ハードコート性、さらに過酷な保存ないし使用環境下(例えば、20℃90%Rh程度の高湿状態下)においても十分に高い気体バリア性(食品や飲料品の包装材料として使用する場合には、さらに煮沸殺菌処理後の過酷な保存ないし使用環境下においても十分に高い気体バリア性)を保持することができる。ただし、有機ケイ素化合物(B)のみでは、低温での速やかな成膜が困難であることから、上記有機高分子化合物(A)、さらには上記有機化合物(C)とを組み合わせることで、低温成膜性に優れるものが得られるものである。この有機ケイ素化合物(B)は、上記有機高分子化合物(A)の分子内に有する極性官能基と反応し得る官能基を持たない点で有機化合物(C)と区別できる。

【0033】上記一般式(1)中の $R^1$ は、水素原子、アルキル基または官能基を有するアルキル基である。ここで、アルキル基が有する官能基としては、特に制限されるものではなく、例えば、アミノ基、ビニル基などが挙げられる。該官能基は、アルキル基に1種もしくは2種以上を有していてもよい。また、アルキル基としては、特に制限されるものではないが、炭素数1~4のアルキル基である。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基などの分岐鎖アルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基などの環状(脂環式)アルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは加水分解縮合の反応性に優れ、緻密な被膜の形成する上での有利性、反応容易性の観点から、メチル基、エチル基である。上記 $R^1$ として好ましくは、耐熱性、耐煮沸性の観点から、ビニル基を有する炭素数1~4のアルキル基である。なお、 $R^1$ は、mが2以上の場合には、同一であ

ってもよいし、異なってもよい。

【0034】上記一般式(1)中の $R^2$ は、水素原子、アルキル基またはアシル基である。アルキル基としては、特に制限されるものではないが、炭素数1~4のアルキル基である。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基などの分岐鎖アルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基などの環状(脂環式)アルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは加水分解縮合の反応性に優れ、緻密な被膜の形成する上での有利性、反応容易性の観点から、メチル基、エチル基である。また、アシル基としては、特に制限されるものではなく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、バルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、ベンゾイル基、トリオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基、フロイル基などが挙げられるが、反応性の観点から、好ましくはアセチル基である。上記 $R^2$ として好ましくは、加水分解縮合の反応性に優れ、緻密な被膜の形成する上での有利性の観点から、炭素数1~2のアルキル基(すなわち、メチル基、エチル基)である。なお、 $R^2$ は、nが2以上の場合には、同一であってもよいし、異なってもよい。

【0035】上記式中のnは1以上の整数であり、m+n=4である。詳しくは、nは1以上の整数であり、mは0以上の整数であり、かつm+n=4である。ガスバリア用コーティング層の耐熱性、可とう性の観点から、m=0であり、n=4であることが好ましい。

【0036】上述したような一般式(1)で表される有機ケイ素化合物(B)として具体的には、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシ

ラン等のアルコキシシラン類、テトラヒドロキシシラン、トリメチルシラノール、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン等が例として挙げられる。製膜容易性、汎用性の観点から、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0037】また、上記ガスバリア用組成物において、上記有機ケイ素化合物(B)の加水分解縮合物を含んでもよいとしたのは、低温での成膜性や膜の均一性、ガスバリア用コーティング層を形成する際の乾燥を防ぐ観点から、あらかじめ加水分解縮合を行い高分子量化して使用することが好ましいためである。この場合の加水分解縮合は公知の酸、塩基等の触媒を用いることができ、もちろん、有機ケイ素化合物(B)を2種以上使用することも可能である。

【0038】次に、上記ガスバリア用組成物の主要な使用原料の1つである上記有機化合物(C)は、上記有機高分子化合物(A)の官能基と反応し得る官能基とSiOR<sup>2</sup>基(R<sup>2</sup>は、水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。)を有するものであればよい。該有機化合物(C)を用いることにより、得られるガスバリア用コーティング層の気体バリア性、透明性、基材等との密着性、耐屈曲性(耐クラック性や耐ピンホール性)、耐薬品性、均一性、層表面の平滑性をより向上させる効果がある。

【0039】上記有機化合物(C)において、有機高分子化合物(A)の官能基と反応し得る官能基としては、有機高分子化合物(A)の極性官能基の種類にもよるが、例えば、アミノ基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、オキサゾリニル基、ビニル基、メルカプト基、ハロゲン基、カルボキシル基、アルデヒド基、ケトン基、アルキルハライド基などを挙げることができるが、決してこれらに制限されるべきものではない。好ましくは、有機高分子化合物(A)の好適な極性官能基であるアミノ基との反応容易性、耐熱水性の観点からエポキシ基である。これら有機化合物(C)の分子内に有する官能基は、分子内に1種または異なる2種以上を有するものであってもよい。なお、有機化合物(C)が、複数個のSiOR<sup>2</sup>基を有する場合には、各SiOR<sup>2</sup>基のR<sup>2</sup>は、同一であつてもまたは異なるものであつてもよい。

【0040】また、SiOR<sup>2</sup>基のR<sup>2</sup>は、既に上述した有機ケイ素化合物(B)を表す一般式(1): R<sup>1</sup><sub>3</sub>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>1</sub>。中のR<sup>2</sup>と同様であり、ここでの説明は、重複を避けるため省略する。なお、かかるSiOR<sup>2</sup>基は、分子内に1種または異なる2種以上を有するものであつてもよい。

【0041】上記有機化合物(C)の具体例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチル

ジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤; γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリイソプロポキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤; γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤; γ-イソシアノプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアノプロピルメチルジエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどが例として挙げられる。好ましくは、エポキシ基含有シランカップリング剤である。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0042】また、上記ガスバリア用組成物には、必要に応じて溶媒を含有するものである。溶媒に他の組成物の構成成分を溶解することにより、加水分解反応の制御がしやすく、また粘度や低温(プラスチックフィルム基材の耐熱温度未満)での成膜温度調整が容易であり、均一で平滑な皮膜を得ることが可能になるためである。

【0043】該溶媒としては、上記有機高分子化合物(A)、上記有機ケイ素化合物(B)および/またはその加水分解縮合物、さらに上記有機化合物(C)を溶解し得るものであればよく、特に制限されるべきものではない。

【0044】上記溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、ペンタノ



ール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類；メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート等のアセテート類；その他、エチルフェノールエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、水などが挙げらる。これらは、1種単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも加水分解反応時の安定性や保存安定性に優れている点で、メタノール、エタノールなどのアルコール類が好ましい。特に本発明においては、これらの中から得られるガスバリア用コーティング層の架橋が緻密になるように適当な溶媒を適宜選択することが望ましい。

【0045】さらに、上記ガスバリア用組成物には、必要に応じて、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤、などの無機ないし有機系の各種添加剤を適量添加することもできる。

【0046】上記ガスバリア用組成物には、上記有機高分子化合物（A）、有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物、並びに有機化合物（C）のうち少なくとも2つの反応物を含んでいることが好ましい。

【0047】上記有機高分子化合物（A）の配合量は、上記有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物、さらには有機化合物（C）の配合比率や他の添加剤の使用の有無などによっても異なることから一義的に規定することはできないが、ガスバリア用組成物の構成成分（ただし、溶媒を除く）の合計配合量に対して、通常5～70質量％、好ましくは10～60質量％、より好ましくは15～40質量％の範囲である。上記有機高分子化合物（A）の配合量が5質量％未満の場合には、ガスバリア用コーティング層の可とう性、耐衝撃性、低温成膜性、透明性、平滑性、耐擦傷性、塗工性、基材等との密着性、耐熱性、耐薬品性、耐汚染性が劣ることがある。一方、70質量％を越える場合には、ガスバリア用コーティング層の耐水性、耐湿性、低温成膜性、透明性、平滑性、耐擦傷性、塗工性、基材等との密着性、耐熱性、耐薬品性、耐汚染性が劣ることがある。

【0048】上記有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物の配合量は、上記有機高分子化合物（A）、さらには有機化合物（C）の配合比率や他の添加剤の使用の有無などによっても異なることから一義的に規定することはできないが、ガスバリア用組成物の構成成分（ただし、溶媒を除く）の合計配合量に対し

て、通常20～90質量％、好ましくは30～80質量％、より好ましくは50～70質量％の範囲である。上記有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物の配合量が90質量％を越える場合には、ガスバリア用コーティング層が、可とう性、低温成膜性、透明性、平滑性、耐擦傷性、塗工性、基材等との密着性、耐熱性、耐薬品性、耐汚染性に劣ることがある。一方、20質量％未満の場合には、ガスバリア用コーティング層が耐水性、耐湿性、低温成膜性、透明性、平滑性、耐擦傷性、塗工性、基材等との密着性、耐熱性、耐薬品性、耐汚染性に劣ることがある。

【0049】上記有機化合物（C）の配合量は、上記有機高分子化合物（A）、並びに有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物、さらには他の添加剤の使用の有無などによっても異なることから一義的に規定することはできないが、ガスバリア用組成物の構成成分（ただし、溶媒を除く）の合計配合量に対して、通常0～50質量％、好ましくは5～35質量％、より好ましくは10～20質量％の範囲である。上記有機化合物（C）の配合量の下限については、該有機化合物

（C）が任意成分であるため、0質量％であってもよいが、上述してきたように該有機化合物（C）を用いることにより気体バリア性、耐屈曲性、基材等との密着性、透明性などの特性を高める作用効果を奏することから、上記有機化合物（C）の配合量が5質量％未満の場合には、上述したような作用効果が十分に得られないでない場合がある。ただし、本発明では、基材の種類によってはクラックが発生することがあるほか、耐水性、耐湿性、透明性、平滑性、耐擦傷性、塗工性、基材等との密着性、耐熱性、耐薬品性、耐汚染性に劣ることがある。一方、35質量％を越える場合には、ガスバリア用コーティング層の耐薬品性、耐擦傷性のほか、可とう性、耐衝撃性、低温成膜性、透明性、平滑性、塗工性、基材等との密着性、耐熱性、耐汚染性に劣ることがある。

【0050】上記溶媒の配合量は、特に限定されないが、ガスバリア用組成物（ここでは、溶媒を含む）の全質量を100質量％としたときに、通常20～97質量％、好ましくは50～95質量％、より好ましくは70～90質量％の範囲である。溶媒の配合量が20質量％未満の場合には、ガスバリア用組成物の反応安定性に劣ることがあり、また塗工中に、ガスバリア用組成物の粘度が上昇して均一塗工ができなくなる可能性がある。一方、97質量％を超える場合には、ガスバリア用コーティング層を形成する際の生産性が劣ることがあるほか、有効成分が低濃度となり過ぎるため、必要なガスバリア用コーティング層の膜厚を確保できない場合がある。

【0051】また、上記有機高分子化合物（A）、有機ケイ素化合物（B）および／またはその加水分解縮合物、有機化合物（C）、並びに溶媒以外の他の硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤などの無機

ないし有機系の各種添加剤の配合量にあっては、かかる添加剤の持つ諸特性を十分に発現でき、かつ上記有機高分子化合物(A)、有機ケイ素化合物(B)および/またはその加水分解縮合物、有機化合物(C)、並びに溶媒による得られる作用効果に影響を及ぼさない範囲内であれば、特に制限されるべきものではない。

【0052】なお、上記有機高分子化合物(A)、有機ケイ素化合物(B)および/またはその加水分解縮合物、有機化合物(C)、さらには溶媒その他の添加剤を含むガスバリア用組成物(ただし、溶媒を除く)の合計配合量は、いかなる組み合わせであっても常に100質量%である。

【0053】上記ガスバリア用コーティング層の厚さ(乾燥後)は、使用用途や気体バリア性フィルムの積層構造などにより異なるため一義的に規定することは困難であり、用途に応じて適宜選択されるべきものであるが、例えば、食料・飲料品の容器や包装材(食品包装用フィルムやラップフィルムなど)に利用する場合には、通常0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.1~3 $\mu$ mの範囲である。ガスバリア用コーティング層の厚さが0.01 $\mu$ m未満の場合には、被膜が均一にならないとともに、発明の効果であるところの気体バリア性、基材等との密着性、透明性、可とう性、印刷性、耐湿性、耐屈曲性等の要求性能が十分に発現しにくい。一方、ガスバリア用コーティング層の厚さが10 $\mu$ mを超える場合には、気体バリア性、基材等との密着性、透明性、可とう性、印刷性、耐湿性等の要求性能は十分であるが、該ガスバリア用コーティング層の厚さが増えるのに反比例して耐屈曲性が徐々に低下していく傾向にあるため、被膜にクラックが生じ易くなる。

【0054】次に、本発明の気体バリア性フィルムでは、上記ガスバリア用コーティング層上に、さらに水系エマルジョンから得られる層(水系エマルジョン層)を積層させてなることを特徴とするものである。ここで、プラスチックフィルム表面上に、ガスバリア用コーティング層、マルションから得られる層の順で積層するとしたのは、耐屈曲性、ゲルボフレックス性などやラミネートなどの加工時の基材フィルムの伸縮に対するクラック防止効果を効果的に奏することができるためである。

【0055】上記水系エマルジョン層を得るのに用いることのできる水系エマルジョンとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものが利用できる。水系エマルジョンとしては、具体的には、例えば、アクリル系樹脂エマルジョンおよびその共重合エマルジョン、酢酸ビニルエマルジョンおよびその共重合エマルジョン、水系エポキシ樹脂エマルジョンおよびその共重合エマルジョン、ポリアルキレンワックス水系エマルジョン、熱硬化性ポリエステル樹脂の水系エマルジョンなどが挙げられる。

【0056】上記アクリル系樹脂エマルジョンおよびそ

の共重合エマルジョンとしては、例えば、熱硬化性アクリルエマルジョン、自己架橋型アクリルエマルジョン、1級および/または2級アミノ基を含有するカルボキシル基含有重合体とオキサゾリン基含有重合体とを含む硬化性樹脂を含有する水系エマルジョン、ビニル重合性の自己架橋性単量体(N-ヒドロキシアシル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシアシル(メタ)アクリルアミドまたは(メタ)アクリル酸グリシジル)と、その他の共重合性単量体を比重性乳化剤の存在下に共重合してなるアクリル系共重合体の水系エマルジョン、親水性極性基およびアルコキシシリル基を含有する自己乳化性アクリル-ウレタン共重合体を樹脂成分として含有する水系エマルジョン、ケト基またはアルデヒド基を導入したアクリルエマルジョンとヒドラジド系化合物からなる水系エマルジョン、アルコキシシリル基を導入したアクリルエマルジョン、分子末端にヒドラジド基を有するポリウレタン樹脂とケト基またはアルデヒド基を導入したアクリル樹脂からなる水系エマルジョン、中和剤にヒドラジド化合物を用いたアニオン性水系ポリウレタンエマルジョンとケト基含有アクリルエマルジョンなど、各種のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、アクリル酸またはメタクリル酸、アクリルアミドなどの各種アクリル系モノマーの2種以上の共重合体を樹脂成分として含有する水系エマルジョン、さらに各種のビニル系やジエン系のモノマーが共重合した重合体を樹脂成分として含有する水系エマルジョン、等が挙げられるが、これらに何ら制限されるべきものではない。さらに、既に市販されてなるものも利用することもできる。具体的には、エマルジョン型アミノエチル化樹脂(株式会社日本触媒製、ポリメントSK1000;商品名)などが挙げられる。

【0057】エポキシ樹脂水系エマルジョンおよびその共重合エマルジョンとしては、例えば、グリシジル基の一部が加水分解されたエポキシ樹脂の水系エマルジョンなどが挙げられる。

【0058】熱硬化性ポリエステル樹脂の水系エマルジョンとしては、分子末端が主として水酸基である熱硬化性ポリエステル樹脂の水系エマルジョン、分子末端が主として水酸基であるポリエステル樹脂とアルコキシメチル基およびメチロール基含有アミノプラスト樹脂を含有する熱硬化性水系エマルジョンなどが挙げられる。

【0059】水系エマルジョンとして好ましくは、ゲルボフレックス性、耐屈曲性の観点から、アクリル系樹脂エマルジョンである。より好ましくは、ゲルボフレックス性、耐屈曲性に加え、ガスバリア用コーティング層との密着性、親和性の観点から、例えば、上記有機高分子化合物(A)にアミノ基を含有する有機高分子化合物を用いてなるガスバリア用コーティング層にあっては、その表面上に未反応なアミノ基が存在しており、かかる表面アミノ基との親和性において、微粒状のアクリル系樹

脂（の液滴表面ないし液状カプセル表面）にアミノ基を持つような水系エマルジョン（例えば、1級および／または2級アミノ基を含有するカルボキシル基含有重合体とオキサゾリン基含有重合体とを含む硬化性樹脂を含有する水系エマルジョン、あるいはエマルジョン型アミノエチル化樹脂（株式会社日本触媒製、SK1000）など）が好適である。すなわち、ガスバリア用コーティング層の表面上に積層する水系エマルジョン層に用いるアクリル系樹脂エマルジョンは、ガスバリア用コーティング層の表面上に存在する官能基（上記有機高分子化合物（A）や有機化合物（C）が分子内に有する官能基などの種類により異なる）との親和性、密着性に優れる官能基を持つものが好ましいと言え、必要に応じて表面処理などにより所望の官能基を微粒状のアクリル系樹脂（の液滴表面ないし液状カプセル表面）に導入してなるアクリル系樹脂エマルジョンがより望ましいといえる。有機高分子化合物（A）には、透明性、可とう性、基材等との密着性、成膜性の観点からは、ポリアルキレンイミン類が好ましく、特にポリエチレンイミンであることから、微粒状のアクリル系樹脂（の液滴表面ないし液状カプセル表面）にアミノ基を持つような水系エマルジョン（例えば、1級および／または2級アミノ基を含有するカルボキシル基含有重合体とオキサゾリン基含有重合体とを含む硬化性樹脂を含有する水系エマルジョン、あるいはエマルジョン型アミノエチル化樹脂（株式会社日本触媒製、SK1000）など）が特に好適である。

【0060】また、上記水系エマルジョン層の厚さ（乾燥後）としては、使用用途や気体バリア性フィルムの積層構造などにより異なるため一義的に規定することは困難であり、用途に応じて適宜選択されるべきものであるが、例えば、食料・飲料品の容器や包装材（食品包装用フィルムやラップフィルムなど）に利用する場合には、通常0.1～20μm、好ましくは0.5～5μmの範囲である。水系エマルジョン層の厚さが0.1μm未満の場合には、被膜が均一にならないとともに、発明の効果であるところのゲルボフレックス性、耐屈曲性等の要求性能が充分に発現しにくい。一方、水系エマルジョン層の厚さが20μmを超える場合には、ゲルボフレックス性、耐屈曲性は十分であるが、膜の耐湿性に劣ることがある。

【0061】次に、本発明の気体バリア性フィルムの製造方法につき、説明する。

【0062】本発明の気体バリア性フィルムの製造方法としては、従来公知のフィルム上への各種塗膜形成技術や薄膜積層技術などを適宜利用して、所望の特性を有する機能性薄膜を何層にも積層していてもよいし、フィルム同士を貼り合わせてラミネート化してもよいし、押出ラミネートにより多層化してもよいなど、特に制限されるべきものではない。以下、代表的な製造方法につき、簡単に説明する。

【0063】本発明の代表的な製造方法としては、プラスチックフィルム表面上に、上記ガスバリア用組成物を塗布後、所定温度で乾燥および加熱硬化し、さらに必要に応じて熟成させてガスバリア用コーティング層を形成し、その後該ガスバリア用コーティング層上に、上記水系エマルジョンを塗布し、所定温度で乾燥および加熱硬化して塗膜形成すればよいが、好ましくは、プラスチックフィルム表面上に、上記ガスバリア用組成物を塗布後、所定温度で乾燥してガスバリア用コーティング層を形成し、直ぐに該ガスバリア用コーティング層上に、上記水系エマルジョンを塗布し、所定温度で乾燥および加熱硬化し（ここでは、ガスバリア用コーティング層および水系エマルジョンの双方の加熱硬化を達成できる。）、さらに必要に応じて熟成（主に、ガスバリア用コーティング層）して塗膜形成する方法が、製造時間を短縮でき、またガスバリア用コーティング層と水系エマルジョンとの密着性や親和性を高める観点からも有利である。

【0064】ここで、プラスチックフィルム表面上とは、プラスチックフィルム表面上のほか、該プラスチックフィルム表面上に他のコーティング層（例えば、接着層や機能性薄膜層など、1層ないし2層以上）を形成した場合には、該他のコーティング層表面上をいうものである。例えば、上記ガスバリア用組成物の塗工前に、プラスチックフィルム表面にウレタン樹脂等の公知のアンカーコート層を設けてもよいなど、他のコーティング層を形成することができるものである。また、ガスバリア用コーティング層上とは、ガスバリア用コーティング層上のほか、ガスバリア用コーティング層上に他のコーティング層（例えば、接着層や機能性薄膜層など、1層ないし2層以上）を形成した場合には、該他のコーティング層上をいうものであるが、この場合には、ガスバリア用コーティング層と水系エマルジョン層との親和性や密着性、さらには耐屈曲性やゲルボフレックス性の観点から、この2層を連続して積層するのが望ましい。以下、プラスチックフィルム表面上に直接上記ガスバリア用組成物をコーティングし、ガスバリア用コーティング層上に直接上記水系エマルジョンをコーティングする場合を例にとり説明するが、本発明がこれらに制限されるべきものでないことは言うまでもない。

【0065】上記ガスバリア用組成物をプラスチックフィルム表面上にコーティングする方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の薄膜コーティング（薄膜塗装・塗布）技術を適宜利用することができるものであり、例えば、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法、カーテンコーティング法、フローコーティング法、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法など、あるいはこれらを

組み合わせた方法を採用できる。なかでも、ダイコーティング法は、上記ガスバリア用組成物の安定性を増す上で好ましい。

【0066】次に、上記ガスバリア用コーティング層（未加熱硬化のものを含む）上に水系エマルジョンをコーティングする。この際、エマルジョンが水系であるため、安全性の点で、取り扱い容易性に優れるものである。該コーティング方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の薄膜コーティング（薄膜塗装・塗布）技術を適宜利用することができるものであり、例えば、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法、カーテンコーティング法、フローコーティング法、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法など、あるいはこれらを組み合わせた方法を採用できる。なかでも、ダイコーティング法は、上記水系エマルジョンの安定性を増す上で好ましい。

【0067】次に、水系エマルジョンをコーティング後、所定温度で乾燥および加熱硬化して水系エマルジョン層を形成すればよい。かかる乾燥および加熱硬化を行う場合には、加熱硬化する際に、加熱あるいは加熱・加湿を行うのが、ゲルボフレックス性、耐屈曲性に優れた水系エマルジョン層を有する気体バリア性フィルムを速やかに形成することができる点で好ましい。ここで加熱を行う場合であっても加熱・加湿を行う場合であっても、加熱ないし加熱・加湿の際には水系エマルジョン中の樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上でかつ基材のプラスチックフィルムの耐熱温度以下で行う必要があるが、造膜可能な最低温度（MFT）は、分子量、粒子径、水分、造膜速度などによって変化するため、MFTと $T_g$ とは必ずしも一致しない。例えば、上述した好適なアミノ基を有するアクリル系樹脂エマルジョンの場合には、加熱硬化の際に、50～120℃、好ましくは60～100℃の範囲で加熱硬化して塗膜形成することが望ましい。

【0068】また、上記ガスバリア用コーティング層および水系エマルジョン層を有する気体バリア性フィルムにおいては、プラスチックフィルム表面上に同じ種類（組成）のガスバリア用組成物を何度かに分けて塗布（乾燥熟成）してもよいし、あるいは種類（組成）の異なるガスバリア用組成物を別々に塗布（乾燥熟成）することにより、各層ごとに組成及び厚さの異なる多層化構造の気体バリア性フィルムを形成してもよい。同様に、ガスバリア用コーティング層上に同じ種類（組成）の水系エマルジョンを何度かに分けて塗布（乾燥熟成）してもよいし、あるいは種類（組成）の異なる水系エマルジョンを別々に塗布（乾燥熟成）することにより、各層ごとに組成及び厚さの異なる多層化構造の気体バリア性フィルムを形成してもよい。

【0069】また、本発明の気体バリア性フィルムの気体バリア性に関しては、使用用途により要求される基準が異なるほか、基材のプラスチックフィルムの種類や全体の積層構造などによっても異なるため一義的に規定することはできないが、例えば、食品や飲料品の容器・包装用のフィルムとして使用する場合を例にとり説明すれば、高湿下（20℃90%Rh）での気体（酸素）透過度が30ml/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下、好ましくは20ml/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下、より好ましくは10ml/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下である。これにより食品や飲料品の容器・包装用のフィルムに求められる気体バリア性の要求基準を満足することができるものである。

【0070】また、本発明の気体バリア性フィルムのゲルボフレックス性（耐ピンホール性）に関しては、使用用途により要求される基準が異なるほか、基材のプラスチックフィルムの種類や全体の積層構造などによっても異なるため一義的に規定することはできないが、例えば、食品や飲料品の容器・包装用のフィルムとして使用する場合を例にとり説明すれば、20℃におけるゲルボフレックステスターでの繰返しひねり回数が50回に達した後の酸素透過度が、試験前の値に対して2倍以下である。これにより食品や飲料品の容器・包装用のフィルムに求められるゲルボフレックス性の要求基準を満足することができるものである。

【0071】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、フィルム評価試験については、下記の通り行った。

【0072】酸素透過度：酸素透過度測定装置（モダンコントロールズ社製）を用いて20℃90%Rhで測定した。

【0073】ゲルボフレックス試験：ゲルボフレックステスター（理学工業社製）を用いて、50回の反復試験を20℃60%Rhで行った。

【0074】実施例1

エポミンSP-200〔ポリエチレンイミン：株式会社日本触媒製（商品名）〕10g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5gおよびメタノール100gの混合液を60℃3時間反応後、室温まで冷却し、水1.5gとメタノール10gの混合液を加え、さらにテトラメトキシシラン30gとメタノール50gの混合液を加えて、1時間反応してコーティング液（1）を得た。

【0075】このコーティング液（1）を12μmPETフィルムに乾燥後の厚みが1μmになるように塗布し、100℃で10秒乾燥後、60℃で2日間熟成し被覆フィルム（1）を得た。

【0076】さらに、この被覆フィルム（1）にポリメントSK1000〔水系エマルジョン：株式会社日本触

媒製]を乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $100^{\circ}\text{C}$ で20秒間乾燥後、 $40^{\circ}\text{C}$ で1日熟成し気体バリア性フィルム(1)を得た。

【0077】この気体バリア性フィルム(1)のゲルボフレックス試験前の酸素透過度は $1.3\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 、ゲルボフレックス試験後の酸素透過度は $1.8\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ であった。

【0078】比較例1

実施例1の被覆フィルム(1)を実施例1と同様にゲルボフレックス試験を行った。ゲルボフレックス試験前の酸素透過度は $1.6\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 、ゲルボフレックス試験後の酸素透過度は $5.3\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ であった。

【0079】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の気体バリア性フィルムは、良好な気体バリア性を有し、基材の種類\*

\*によらず耐屈曲性、ゲルボフレックス性に優れ、基材との密着性、透明性、印刷性に優れ、これらの特性を常に安定して発現させることのできるものである。

【0080】さらに、本発明の気体バリア性フィルムでは、上記作用効果に加え、より多様な要求基準に対応できるように、上記諸特性に加え、十分な強度・硬度を付与し、優れた耐湿性、耐久性、耐候性、耐衝撃性、耐熱性、耐溶剤性、耐水性などの特性を常に安定して発現させることができるものである。

【0081】また、本発明の気体バリア性フィルムでは、上記作用効果に加え、製造過程で水系のエマルションを利用できるため、取り扱い容易性に優れ、またインラインコート法により、所望の層を順次積層することができるので製作期間を短縮することができ、経済的にも有利である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマート (参考)

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

201/02

201/02

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

F ターム (参考) 4F006 AA02 AA12 AA15 AA19 AA20

AA22 AA33 AA34 AA35 AA36

AA38 AA39 AA40 AA42 AB20

AB24 AB33 AB38 AB67 BA05

CA07 DA04

4F100 AH06B AK01A AK25C AK42

AK52B AK80 AR00C BA03

BA07 BA10A BA10C EH46B

EH46Z GB16 GB23 JD02

JM01C

4J038 CE021 CE022 CE031 CE032

CG031 CG032 CG141 CG142

CG171 CG172 CH131 CH132

DJ011 DJ012 DL021 DL022

DL031 DL032 DL052 DL082

DL091 DL092 DL112 DL122

NA03 NA04 NA08 NA11 NA12

NA14 NA27 PA12 PB01 PB04

PB07 PC08